

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-063451

(43)Date of publication of application : 29.02.2000

(51)Int.Cl.

C08F290/06
C08F 2/48
G03F 7/027
G03F 7/40

(21)Application number : 10-236680

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 24.08.1998

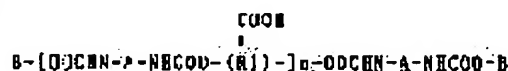
(72)Inventor : KOJIMA DAISUKE
IMAI GENJI
KOGURE HIDEO
ISOZAKI OSAMU

(54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION, NEGATIVE TYPE PHOTSENSITIVE RESIST COMPOSITION AND FORMATION OF RESIST PATTERN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cured product which can be developed through using water or a diluted aqueous alkaline solution as a developing solution, has good curability and chemical resistance, and is capable of forming a fine resist pattern, by using a specific photopolymerizable urethane compound.

SOLUTION: A resist pattern is formed by applying a negative type photosensitive resist composition comprising a photopolymerizable composition onto a base which is the photopolymerizable composition containing a photopolymerizable urethane compound represented by the formula (wherein A is a residue derived from a polyisocyanate compound; B is a residue derived from a hydroxy compound having at least two photopolymerizable unsaturated groups at molecular termini; R' is a residue derived from a polyol compound containing a carboxyl group and (n) is an integer of 1-10), drying the resultant product at a temperature of 50-130° C to obtain a negative type photosensitive resist film having a thickness of 0.5-100 μm, irradiating a laser beam on the surface of the negative type photosensitive resist film through a negative mask to cure the film so as to form, a desired resist film, and then subjecting it to an alkaline development treatment.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3349450

[Date of registration] 13.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of]

rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-63451

(P2000-63451A)

(43) 公開日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F 290/06		C 0 8 F 290/06	2 H 0 2 5
2/48		2/48	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/027	5 1 3	G 0 3 F 7/027	5 1 3 4 J 0 1 1
7/40	5 2 1	7/40	5 2 1 4 J 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平10-236680	(71) 出願人	000001409 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(22) 出願日	平成10年8月24日 (1998.8.24)	(72) 発明者	小嶋 大輔 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内
		(72) 発明者	今井 玄児 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内
		(72) 発明者	木暮 英雄 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内

最終頁に続く

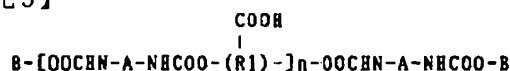
(54) 【発明の名称】 光重合性組成物、ネガ型感光性レジスト組成物及びレジストパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 光重合性組成物、ネガ型感光性レジスト組成物及びレジストパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 下記した構成単位

【化5】

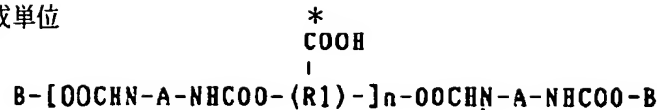


(式中、Aはポリイソシアネート化合物に由来する残基、Bは同一もしくは異なってそれぞれの分子末端に1個以上の光重合性不飽和基を有するヒドロキシ化合物に由来する残基及びR1はカルボキシル基含有ポリオール化合物に由来する残基を示す。nは1～10整数を示す。)を有する光重合性ポリウレタン化合物を含有することを特徴とする光重合性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記した構成単位

* 【化1】



（式中、Aはポリイソシアネート化合物に由来する残基、Bは同一もしくは異なってそれぞれの分子末端に2個以上の光重合性不飽和基を有するヒドロキシ化合物に由来する残基及びR1はカルボキシル基含有ポリオール化合物に由来する残基を示す。nは1～10整数を示す。）を有する光重合性ポリウレタン化合物を含有することを特徴とする光重合性組成物。

【請求項2】 上記光重合性ポリウレタン化合物を、ネガ型光重合性レジスト用樹脂成分として含有することを特徴とするネガ型感光性レジスト組成物。

【請求項3】 （1）基材上に請求項3に記載のネガ型感光性レジスト組成物を塗布して感光性被膜を形成する工程、（2）基材上に形成された感光性被膜表面に所望のレジスト被膜（画像）が得られるようにレーザー光線で直接もしくは光線でネガマスクを通して感光して硬化させる工程、（3）上記（2）工程で形成されたレジスト被膜をアルカリ現像処理して基板上にレジストパターンを形成する工程、を含むレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光重合性組成物に関し、特にプリント配線板製造用ネガ型光重合性樹脂組成物に関する。本発明の光重合性組成物は、ソルダレジスト、エッチングレジスト、耐メッキレジストなどに利用できる。

【0002】

【従来の技術およびその課題】従来、プリント配線基板などの導体回路を形成するため、感光性レジストを塗布した基板に、露光／現像によりレジストパターンを形成した後、エッチングにより不要部分を除去することが行われている。

【0003】このような感光性レジスト組成物としては、例えば、カルボン酸基を有する不飽和樹脂を用いて、希アルカリで現像できる感光性レジスト組成物（例えば特開平3-223759号公報参照）が公知である。

【0004】上記したカルボキシル基含有不飽和樹脂は、通常、該公報にも記載されるようにアクリル酸のような酸不飽和モノマーを（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーとラジカル共重合反応させてポリカルボン酸樹脂を製造したのち、該樹脂とグリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有不飽和モノマーとをカルボキシル基（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーの一部とグリシジル基とを付加反応させることにより製造されている。

【0005】このような樹脂をアルカリ現像型レジスト組成物として使用した場合には、①ラジカル重合反応によるため、一般的には樹脂の分子量分布が広くなり、そのために高分子量域ではアルカリ現像液やエッチングレジスト液による溶解性が遅くなり、一方、低分子量域ではアルカリ現像液やエッチングレジスト液による溶解性が速くなり、均一な現像処理やエッチングレジスト処理を行うことができない、②（メタ）アクリル酸モノマー成分と（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーとのラジカル共重合反応速度が同じでないのでアクリル酸モノマーのホモポリマーやアクリル酸成分が少ないアクリル樹脂成分ができたりするため、アルカリ現像処理によるレジスト被膜の除去速度が不均一となり、短い時間においてはレジスト被膜が残存し、また、エッチングレジスト液により、光硬化被膜が浸食されて洗い流されたりするため、微細なレジストパターンを形成することができない、③ポリカルボン酸樹脂とエポキシ基含有不飽和モノマーとを付加反応させる際に、加熱が行われるため、更にポリカルボン酸樹脂が高分子量化される、④また、該付加反応の際に不飽和基どうしのラジカル重合反応を抑制するために、通常、ラジカル重合禁止剤が配合されるがこのものが樹脂中に不要なものとして含まれるために光重合反応性が低下する、⑤光硬化被膜の物性が十分でないためにエッチングレジスト液により該被膜部が浸食されて洗い流されたりするため微細なレジストパターンが形成できないといった問題点があった。

【0006】また、不飽和基を樹脂中に導入する方法として、例えば、特開平7-102037号公報にポリヒドロキシ化合物、ラジカル重合性不飽和基含有ポリヒドロキシ化合物、陰イオン性親水基含有ポリヒドロキシ化合物、ポリイソシアネート化合物及びラジカル重合性不飽和基含有モノヒドロキシ化合物を反応させて得られるポリウレタン樹脂をアミンで中和してなる水溶性活性エネルギー線硬化型樹脂の製造方法が記載されている。しかしながら、上記した水溶性ポリウレタン樹脂をレジスト組成物として使用した場合にはアルカリ現像性、耐エッチングレジスト性が劣るため微細なレジストパターンを形成できないといった問題点があった。

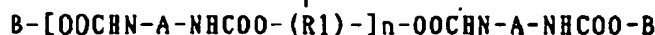
【0007】また、不飽和基を導入する方法として、上記した以外に特開平6-136077号公報にジメチロールプロピオン酸とε-カプロラクトンとの反応物、有機ポリイソシアネート化合物及び水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させてなる放射線硬化性樹脂組成物が記載されている。しかしながら、上記した組成物をレジスト組成物として使用した場合にはアルカリ現像性、耐

エッチングレジスト性等が悪いといった問題点があった。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記した問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の光重合性組成物を、特にレジストとして用いることにより、水または希アルカリ水溶液を現像液として用いるこ

*
COOH



【0011】(式中、Aはポリイソシアネート化合物に由来する残基、Bは同一もしくは異なってそれぞれの分子末端に2個以上の光重合性不飽和基を有するヒドロキシ化合物に由来する残基及びR1はカルボキシル基含有ポリオール化合物に由来する残基を示す。nは1~10整数を示す。)を有する光重合性ポリウレタン化合物を含有することを特徴とする光重合性組成物、ネガ型感光性レジスト組成物及びレジストパターン形成方法に係わる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明における光重合性ポリウレタン化合物について以下に説明する。

【0013】上記した式において、残基を形成するポリイソシアネート化合物、分子末端に2個以上の光重合性不飽和基を有するヒドロキシ化合物及びカルボキシル基含有ポリオール化合物について説明する。

【0014】ポリイソシアネート化合物：該ポリイソシアネート化合物は分子中にカルボキシル基を導入する化合物と分子末端に光重合性不飽和基を導入する化合物とを結合させるために使用するものある。

【0015】脂肪族系ジイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、1, 2-ブチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート等、脂環式系ジイソシアネート化合物としては、例えば、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサン-2, 4-(又は-2, 6-)ジイソシアネート、1, 3-(又は1, 4-)ジ(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4-シクロヘキサジイソシアネート、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 2-シクロヘキサジイソシアネートなど；芳香族ジイソシアネート化合物としては、例えば、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4, 4'-

*とができ、しかも、その硬化物が硬化性、耐薬品性、耐熱性、微細なレジストパターンを形成するなどの性能に優れることを見出し本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は、下記した構成単位

【0010】

【化2】

ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 4-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、(m-又はp-)フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、ビス(4-イソシアナトフェニル)スルホン、イソプロピリデンビス(4-フェニルイソシアネート)；その他のポリイソシアネート類としては、例えば、トリフェニルメタン-4, 4', 4"-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアナトトルエン、4, 4'-ジメチルジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネートなどの3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ポリアルキレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどのポリオールの水酸基に対してイソシアネート基が過剰量となる量のポリイソシアネート化合物を反応させてなる付加物、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)などのビュレットタイプ付加物、イソシアヌル環タイプ付加物などが挙げられる。これらのものは1種もしくは2種以上組み合わせて使用することができる。これらの化合物のなかでも、特に芳香族ジイソシアネート化合物はアルカリ現像液に対して加水分解し難くアルカリ性現像液やエッチングレジスト液に対して抵抗力の大きな光硬化被膜を形成することができ、しかも被膜自体が強靱であることから、レジストパターン形成方法において光硬化したレジスト被膜を剥離するまでは、例えば、エッチングレジスト液等の外力により基材から剥離しないで十分に付着するので好ましい。

【0016】分子末端に2個以上の光重合性不飽和基を有するヒドロキシ化合物：該化合物は分子末端に光重合性不飽和基を導入するために使用する化合物である。

【0017】光重合性不飽和基としては、光によりラジ

カル重合反応して架橋構造を形成する不飽和基であり、従来から公知の不飽和基を包含する。該不飽和基の中でも特に(メタ)アクリロイル基が好ましい。

【0018】該化合物としては、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ジグリセリンジ(メタ)アクリレート、ジグリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシイソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、ソルビトールジ(メタ)アクリレート等の1分子中に2個以上の不飽和基を含有するヒドロキシ化合物類が挙げられる。これらのものは1種もしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0019】カルボキシル基含有ポリオール化合物：該化合物は、分子中にカルボキシル基を導入することにより光重合性組成物の水分散化物が得られ、またアルカリ現像処理により未照射レジスト被膜部の除去が可能となる成分である。

【0020】該化合物としては、分子中に1個以上のカルボキシル基と2個以上の水酸基を含有する化合物を使用することができる。具体的には、例えば、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロール酢酸、2, 2-ジメチロールペンタン酸、あるいは、トリオール化合物と酸無水物化合物の反応によって得られる半エステル化合物、ジメチルスルフォイソフタル酸ナトリウムとグリコール類をグリコール類過剰の条件下でエステル交換反応させることによって得られるスルフォネートジオール化合物等が挙げられ、これらの化合物は1種もしくは2種以上組み合わせて使用してもよい。

【0021】光重合性ポリウレタン化合物の上記した式において、nは1~10、特に1~5の範囲が好ましい。nが1未満になるとアルカリ現像処理が不可能となり、一方、nが10を超えるとレジスト感度が著しく低下する。通常、このものの数平均分子量は約500~10000の範囲である。

【0022】該光重合性ポリウレタン化合物は、一般のポリウレタン樹脂と同様の公知の方法により製造することができる。即ち、①カルボキシル基含有ポリオール化合物及びポリイソシアネート化合物とをイソシアネート基が過剰(例えば、イソシアネート基/水酸基=約2.0~1.1モル比、好ましくは約2.0~1.2モル比)になるように配合したものをイソシアネート基と水酸基とを付加反応させて、カルボキシル基含有イソシアネート化合物を製造し、次いでこのものに光重合性不飽和基含有ポリオール化合物を、例えば、イソシアネート基/水酸基=約0.8~1.0モル比、好ましくは約0.9~1.0モル比になるように配合したものを付加反応させることにより、上記カルボキシル基は、反応させる前に、予め、例えば、メタノール、エタノール、ブ

ロパノール等の低級アルコール等によりエステル化してブロックしておき、次いで反応後にこの低級アルコールを加熱により除去しカルボキシル基を再生することもできる。

【0023】イソシアネート基と水酸基との付加反応は、例えば、反応系の温度は通常50~150℃であるが、ラジカル重合性不飽和基の重合を防ぐため100℃以下が好ましく、必要に応じて、ウレタン化反応触媒を使用するとよい。ウレタン化反応触媒としては、オクチル酸スズ、ジブチルスズジラウレート等の有機錫化合物がある。またポリウレタン樹脂の製造には必要に応じて有機溶剤を利用できる。これら有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等が挙げられる。

【0024】本発明でいう光は、電子線、紫外線、可視光線等の活性エネルギー線を意味する。また、紫外線、可視光線を照射して架橋させる場合には、光重合開始剤及び必要に応じて光増感剤を配することができる。

【0025】光ラジカル重合開始剤としては、従来から公知のものを使用することができる。このものとしては、例えばベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルキサントン、チオキサントン、アントラキノンなどの芳香族カルボニル化合物；アセトフェノン、プロピオフェノン、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン、 α , α' -ジクロル-4-フェノキシアセトフェノン、1-ヒドロキシー-1-シクロヘキシルアセトフェノン、ジアセチルアセトフェノン、アセトフェノンなどのアセトフェノン類；ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルハイドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルジパーオキシイソフタレート、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどの有機過酸化物；ジフェニルヨードプロマイド、ジフェニルヨードニウムクロライドなどのジフェニルハロニウム塩；四臭化炭素、クロロホルム、ヨードホルムなどの有機ハロゲン化物；3-フェニル-5-イソオキサゾロン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジンベンズアントロンなどの複素環式及び多環式化合物；2, 2'-アゾ(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)などのアゾ化合物；鉄-アレン錯体(ヨーロッパ特許152377号公報参照)；チタノセン化合物(特開昭63-221110号公報参照)、ビスイミダゾール系化合物；N-アリアルグリシジル系化合物；アクリジン系化合物；芳香族ケトン/芳香族アミンの組み合わせ；ペルオキシケタール(特開平6-321895

号公報参照)等が挙げられる。上記した光ラジカル重合開始剤の中でも、ジ-*t*-ブチルジパーオキシソフタレート、3, 3', 4, 4'-テトラ(*t*-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、鉄-アレン錯体及びチタノセン化合物は架橋もしくは重合に対して活性が高いのでこのものを使用することが好ましい。

【0026】また、商品名としては、例えば、イルガキュア651(チバガイギー社製、商品名、アセトフェノン系光ラジカル重合開始剤)、イルガキュア184(チバガイギー社製、商品名、アセトフェノン系光ラジカル重合開始剤)、イルガキュア1850(チバガイギー社製、商品名、アセトフェノン系光ラジカル重合開始剤)、イルガキュア907(チバガイギー社製、商品名、アミノアルキルフェノン系光ラジカル重合開始剤)、イルガキュア369(チバガイギー社製、商品名、アミノアルキルフェノン系光ラジカル重合開始剤)、ルシリンTPO(BASF社製、商品名、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド)、カヤキュアDETXS(日本化薬(株)社製、商品名)、CGI-784(チバガイギー社製、商品名、チタン錯体化合物)などが挙げられる。これらのものは1種もしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0027】光増感色素としては、例えば、チオキサンテン系、キサンテン系、ケトン系、チオピリリウム塩系、ベーススチリル系、メロシアン系、3-置換クマリン系、3, 4-置換クマリン系、シアニン系、アクリジン系、チアジン系、フェノチアジン系、アントラセン系、コロネン系、ベンズアントラセン系、ペリレン系、メロシアン系、ケトクマリン系、フマリン系、ボレート系等の色素が挙げられる。これらのものは1種もしくは2種以上組み合わせて使用することができる。ボレート系光増感色素としては、例えば、特開平5-241338号公報、特開平7-5685号公報及び特開平7-225474号公報等に記載のものが挙げられる。

【0028】本発明の光重合性組成物には、必要に応じて、上記した以外の不飽和化合物、密着促進剤類、ヒドロキノン、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、N, N-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン等の重合禁止剤類、飽和樹脂、不飽和樹脂、(不飽和基含有)ビニル重合体等の有機樹脂微粒子、着色顔料、体質顔料等の各種顔料類、酸化コバルト等の金属酸化物類、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、トリクレジルホスフェート、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の可塑剤、ハジキ防止剤、流動性調整剤等を含有することができる。

【0029】その他の不飽和化合物としては、例えば、ラジカル重合性不飽和基を好ましくは1~4個有する化合物であって、露光した際に付加重合することにより露光部の不溶化をもたらす単量体、2量体、3量体及びそ

他のオリゴマーが挙げられる。かかる化合物の具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラ以上のポリ(4~16)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)(アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリールテトラ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジイタコネート、エチレングリコールジマレエート、ヒドロキノンジ(メタ)アクリレート、レゾルシノールジ(メタ)アクリレート、ピロガロール(メタ)アクリレート、オリゴウレタンアクリレート、オリゴエポキシアクリレート、ジビニルベンゼンなどを挙げることができる。また、上記のエチレン性不飽和化合物は1種又は2種以上組合わせて用いることができる。

【0030】これらのエチレン性不飽和化合物の使用量は、前記光重合性ポリウレタン化合物100重量部あたり、一般に200重量部以下、好ましくは3~50重量部の範囲内とすることができる。

【0031】上記した密着促進剤類としては、基板に対する被膜の密着性を向上させるために配合するものであって、例えば、テトラゾール、1-フェニルテトラゾール、5-アミノテトラゾール、5-アミノ-1-メチルテトラゾール、5-アミノ-2-フェニルテトラゾール、5-メルカプト-1-フェニルテトラゾール、5-メルカプト-1-メチルテトラゾール、5-メチルチオテトラゾール、5-クロロ-1-フェニル-1*H*-テトラゾール等のトラゾール類を挙げることができる。これらのものは1種又は2種以上組合わせて用いることができる。

【0032】飽和樹脂としては、光重合性組成物の溶解性(レジスト被膜のアルカリ現像液に対する溶解性や光硬化被膜の除去で使用する例えば強アルカリ液に対する溶解性の抑制剤)を抑制するために使用することができる。このものとしては、例えば、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ビニル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、天然樹脂、合成ゴム、シリコン樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタン樹脂等が含まれる。これらの樹脂は1種又は2種以上組合わせて用いることができる。

【0033】不飽和樹脂としては、上記した樹脂において1分子中に平均約1~10個、特に約1~4個の不飽和基を含有するものが好ましい。

【0034】これらの飽和もしくは不飽和樹脂の使用量は、前記光重合性ポリウレタン化合物100重量部あたり、一般に200重量部以下、好ましくは3~50重量部の範囲内とすることができる。

【0035】本発明の組成物は、一般に用いられている公知の感光性材料、例えば、塗料、インキ、接着剤、レ

ジスト材、刷板材（平板や凸版用製版材、オフセット印刷用PS板）情報記録材料、レリーフ像作製材料等幅広い用途への使用が可能であるが、特に特にレジスト組成物として使用することが好ましい。

【0036】レジスト組成物としては、例えば、液レジスト（有機溶剤系レジスト、水性レジスト、電着塗料用レジスト等）、ドライフィルムレジスト用として使用することができる。これらの中でも特に有機溶剤系液レジストとして使用することが好ましい。

【0037】有機溶剤型液レジストとしては、上記した光重合性組成物を有機溶剤（ケトン類、エステル類、エーテル類、セロソルブ類、芳香族炭化水素類、アルコール類、ハロゲン化炭化水素類など）に溶解もしくは分散して得られるものである。該組成物は支持体（例えば、アルミニウム、マグネシウム、銅、亜鉛、クロム、ニッケル、鉄などの金属またはそれらを成分とした合金のシート又はこれらの金属で表面処理したプリント基板、プラスチック、ガラス又はシリコンウエハー、カーボンなど）にローラー、ロールコーター、スピンコーター、カーテンロールコーター、スプレー、静電塗装、浸漬塗装、シルク印刷等の手段により塗布し、必要に応じてセッティングした後、乾燥することによりレジスト被膜を得ることができる。

【0038】また、レジスト被膜は光で露光し硬化させる前の材料表面に予めカバーコート層を設けておくことができる。このカバーコート層は空気中の酸素を遮断して露光によって発生したラジカルが酸素によって失活するのを防止し、露光による感光材料の硬化を円滑に進めるために形成されるものである。

【0039】このカバーコート層としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル樹脂等の樹脂フィルム（膜厚約1～70μm）を塗装被膜表面に被せることにより、またポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニルの部分ケン化物、ポリビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニルの部分ケン化物-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルピロリドン、プルラン等の水溶性多糖類ポリマー類、塩基性基、酸性基又は塩基を含有する、アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、ビニル樹脂、エポキシ樹脂等の水性樹脂類を水に溶解もしくは分散した水性液を塗装被膜表面に塗装（乾燥膜厚約0.5～5μm）、乾燥することによりカバーコート層を形成することができる。このカバーコート層は感光材料表面を露光した後、現像処理される前に取り除くことが好ましい。この水溶性多糖類ポリマーや水性樹脂のカバーコート層は、例えばこれらの樹脂を溶解もしくは分散する水、酸性水溶液、塩基性水溶液等の溶媒により取り除くことができる。

【0040】水性液レジスト組成物は、上記した光硬化性組成物を水に溶解もしくは分散することによって得ら

れる。このものは通常の電着塗装用感光性材料と同様に扱うことができ、電着塗装用の塗料として用いることができる。水性感光性樹脂組成物の水溶化又は水分散化は、光重合性組成物中のカルボキシル基をアルカリ（中和剤）で中和することによって行われる。

【0041】上記したアルカリ中和剤としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルアミノエタノール、シクロヘキシルアミン、アンモニアなどが使用できる。中和はカルボキシル基1当量当たり、一般に、0.2～1.0当量、特に0.3～0.8当量が好ましい。

【0042】電着塗料は、例えば、浴濃度（固形分濃度）3～25重量%、特に5～15重量%の範囲に調整した、PH4～7の範囲のカチオン電着塗料、PH7～9の範囲のアニオン電着塗料を使用することができる。

【0043】電着塗料は、例えば、次のようにして被塗物である導体表面に塗装することができる。即ち、まず、浴のPHと浴濃度を上記の範囲に調整し、浴温度を15℃～40℃、好ましくは15℃～30℃に管理する。次いで、このように管理された電着塗装浴に、塗装される導体を電着塗料がアニオン型の場合には陽極とし、また、カチオン型の場合には陰極として、浸漬、5～200Vの直流電流を通電する。通電時間は10秒～5分が適当である。

【0044】また、該電着塗装方法において、被塗物にガラス転移温度の低い電着塗料を塗装し、次いで水洗又は水洗乾燥後、更にガラス転移温度20℃以上の電着塗料を塗装する方法（特開平2-20873号公報参照）、即ちダブルコート電着塗装を行うこともできる。

【0045】得られる膜厚は乾燥膜厚で、一般に0.5～50μm、特に1～15μmの範囲が好ましい。

【0046】電着塗装後、電着浴から被塗物を引き上げ、水洗した後、電着塗膜中に含まれる水分等を熱風等で乾燥、除去する。導体としては、金属、カーボン、酸化錫等の導電性材料またはこれらを積層、メッキ等によりプラスチック、ガラス表面に固着させたものが使用できる。

【0047】また、露光し硬化させる前の電着塗装被膜表面に予めカバーコート層を設けておくことができる。このカバーコート層としては、上記したものを挙げることができる。このカバーコート層は電着塗装被膜が現像処理される前に取り除くことが好ましい。水溶性多糖類ポリマーや水性樹脂を使用したカバーコート層は、例えば、これらの樹脂を溶解もしくは分散する水、酸性水溶液、塩基性水溶液等の溶媒により取り除くことができる。

【0048】ドライフィルムレジストは、例えば、ベアスフィルム層となるポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリ塩

化ビニル樹脂等の透明樹脂フィルム上に、上記した水性もしくは有機溶剤レジスト組成物をロールコータ、ブレードコータ、カーテンフローコータ等を使用して塗布し、乾燥してレジスト被膜（乾燥膜厚約0.5～50 μm、特に好ましくは1～15 μm）を形成した後、該被膜表面に保護フィルムを貼り付けたドライフィルムレジストとして使用することができる。

【0049】このようなドライフィルムレジストは、保護フィルムを剥離した後、レジスト被膜が面接するように上記と同様の支持体に熱圧着させる等の方法で接着してレジスト被膜を形成することができる。得られたレジスト被膜は、ベースフィルム層を剥離するかもしれない剥離を行わないで、次いで上記した電着塗膜と同様の方法で、画像に応じて、可視光で露光し、硬化させ、ベースフィルム層がある場合にはこのものを剥離し、ない場合にはこの上から現像処理することにより画像を形成することができる。また、ドライフィルムレジストにおいて、必要に応じてベースフィルム層とレジスト被膜との間に上記のカバーコート層を設けることができる。該カバーコート層は、レジスト被膜上に塗装して形成してもよいし、レジスト被膜上に貼り付けて形成してもよい。カバーコート層は現像処理前に除去しても、又は除去しなくてもどちらでも構わない。

【0050】光硬化に使用される光源としては、例えば、超高圧、高圧、中圧、低圧の水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、タンゲステン灯等が挙げられる。また、可視領域に発振線を持つ各種レーザーも使用することができる。なかでも、アルゴンレーザー（488 nm）又はYAG-SHGレーザー（532 nm）に発振線を持つレーザーが好ましい。

【0051】本発明のネガ型感光性レジスト組成物は、例えば、プラスチックシート、金属、ガラス、紙、木材等の基材に塗装、印刷を行うことができる。また、該組成物をレジストパターン被膜形成用として使用することが好ましい。

【0052】次に、このネガ型感光性レジスト組成物を使用し、基板上にレジストパターンを形成する方法について以下に述べる。

【0053】ネガ型感光性レジスト組成物を基板上に塗装（1）して感光性被膜を形成し、塗装された感光性被膜表面に所望のレジスト被膜（画像）が得られるようにレーザー光で直接もしくは光線をネガマスクを通して露光（2）して硬化させ、次いで、アルカリの水溶液で感光性被膜の未硬化部分を現像処理（3）して基板上にレジスト被膜を形成させ、レジスト被膜で保護されていない部分の銅層を除去し、更にレジスト被膜を除去することにより得られる。

【0054】上記した基板としては、電気絶縁性のガラスエポキシ板、ポリエチレンテレフタレートフィル

ム、ポリイミドフィルム等のプラスチックフィルムやプラスチック板；これらのプラスチック板やプラスチックフィルムの表面に銅、アルミニウム等の金属箔を接着することによって、もしくは銅、ニッケル、銀等の金属又は酸化インジウム－錫（ITO）に代表される導電性酸化物等の化合物を真空蒸着、化学蒸着、メッキ等の方法で導電性被膜を形成したもの：スルーホール部を設けたプラスチック板やプラスチックフィルムの表面及びスルーホール部に導電性被膜を形成したもの：銅板等の金属板等が挙げられる。

【0055】上記塗装（1）工程においてネガ型感光性樹脂組成物が、有機溶剤系の場合は、基板の表面にスプレー塗装、静電塗装、スピニング塗装、浸漬塗装、ローラー塗装、カーテンフロー塗装、シルク印刷等の手段により塗装し、必要に応じてセッティング等を行って、約50～130℃の範囲の温度で乾燥を行うことにより感光性樹脂被膜を形成することができる。このようにして形成された被膜は次いで工程（2）で露光されるが、必要に応じて該被膜表面に酸素を遮断し露光による感光性被膜の硬化の阻害を防止するために従来から公知の非感光性のカバーコート層を設けることができる。

【0056】また、ネガ型感光性レジスト組成物が、電着塗料の場合は、電着塗装した後、水切り、エアブロー等を行って、必要に応じて約50から130℃の範囲の温度で乾燥を行うことによりネガ型感光性レジスト被膜を形成することができる。

【0057】上記したネガ型感光性レジスト被膜の膜厚は約0.5～100 μm、特に約1～50 μmの範囲が好ましい。

【0058】露光工程（2）で使用する光線としては、特に光源の発光スペクトルの波長が488 nm（アルゴンレーザー）又は532 nm（YAG-SHGレーザー）である可視光線が実用化されておりこのものを使用することが好ましいが、このものに限定されるものではない。

【0059】現像処理（3）は、未硬化被膜の洗い出しは、通常、苛性ソーダー、炭酸ソーダー、苛性カリ、アンモニア、アミン等を水に希釈した弱アルカリ水溶液が使用される。カバーコートが設けられている場合には現像処理前にこのカバーコートを取り除いておくことが好ましい。また、エッチングレジスト基板として使用する場合には、次いで露出した銅層（非回路部分）を塩化第2鉄や塩化第2銅の水溶液でエッチングすることにより除去される。また、レジスト被膜の除去は苛性ソーダ等の強アルカリや塩化メチレン等の溶剤により除去される。

【0060】このようにして得られるレジストパターンが形成された基板は、装飾用、ソルダーレジスト基板、エッチングレジスト基板として使用することができる。

【0061】

10

20

30

40

50

【実施例】実施例により本発明をさらに具体的に説明する。以下、「部」及び「%」は、それぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

【0062】

光硬化性樹脂の製造

実施例1

光重合性ポリウレタン化合物A (*)	100部
重合開始剤 (**)	3部
増感剤 (***)	1.5部
酢酸エチル	400部

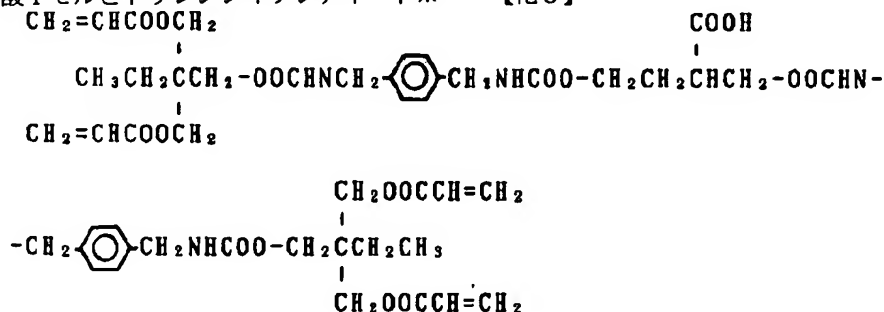
上記した配合物を混合して実施例1の光重合性組成物を得た。

※2モルとの反応物にトリメチロールプロパンジアクリレート2モルを付加させたもの。

【0063】(*) 光重合性ポリウレタン化合物A：ジメチロールブタン酸1モルとトリレンジイソシアネート※

【0064】

【化3】



【0065】(**) 重合開始剤：チタノセン化合物、商品名、CGI-784、チバガイギー社製、

(***) 増感剤：クマリン系光増感剤、商品名、NKX-1595、日本感光色素社製

上記で得た光重合性組成物を、表面に厚さ18μmの銅層を有する、板厚2mm、大きさ350×460mmの銅張りガラス繊維強化エポキシ基板にバーコータにて塗布し、60℃で10分間乾燥し乾燥膜厚10μmのレジスト膜を得た。

【0066】上記レジスト膜形成基板に、波長488nmのアルゴンイオンレーザー照射装置によって露光量が3mJ/cm²となるように、また、可視光レーザーで解像度100μm/100μm（ライン(μm)/スペース(μm)）になるように照射した。ついで上記露光★

★後のレジスト膜形成基板を60℃で10分間加熱した後、30℃の1%炭酸ソーダ水溶液に1分間浸漬して現像を行いレジスト膜の未硬化部分を除去した。その結果、解像度は100μm/100μmで良好であった。

【0067】アルカリ現像をおこなった後、20℃、24%の塩化第二鉄水溶液に2分間浸漬してエッチングをおこない露出部の銅層を除去した。その結果、解像度は100μm/100μmで良好であった。

【0068】実施例2

実施例1において重合開始剤CGI-784、増感剤NKX-1595に代えて重合開始剤イルガキュア907、カヤキュアDET-X-Sを使用した実施例2の組成物を得た。

【0069】

光重合性ポリウレタン化合物A	100部
重合開始剤A (****)	10部
重合開始剤B (****)	2部
酢酸エチル	400部

上記した配合物を混合して実施例2の光重合性組成物を得た。

【0070】(****) 重合開始剤A：アミノアルキルフェノン系光ラジカル重合開始剤、商品名、イルガキュア907、チバガイギー社製

(*****) 重合開始剤B：チオキサントン系光ラジカル重合開始剤、商品名カヤキュアDET-X-S、日本化薬社製

上記で得た光重合性組成物を、表面に厚さ18μmの銅層を有する、板厚2mm、大きさ350×460mmの銅張りガラス繊維強化エポキシ基板にバーコータにて塗

布し、60℃で10分間乾燥し乾燥膜厚10μmのレジスト膜を得た。

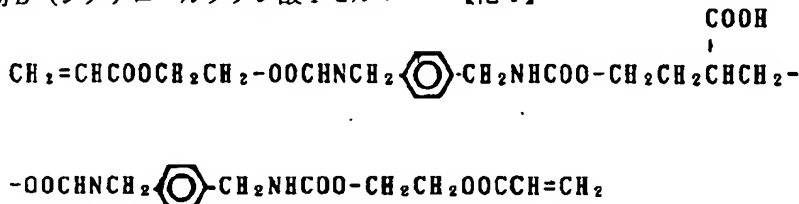
【0071】上記レジスト膜形成基板に、超高压水銀灯によって露光量が100mJ/cm²となるようにまた、解像度100μm/100μm（ライン(μm)/スペース(μm)）になるように照射した。ついで上記露光後のレジスト膜形成基板を60℃で10分間加熱した後、30℃の1%炭酸ソーダ水溶液に1分間浸漬して現像を行いレジスト膜の未硬化部分を除去した。その結果、解像度は100μm/100μmで良好であった。

【0072】アルカリ現像をおこなった後、20℃、2

4%の塩化第二鉄水溶液に2分間浸漬してエッチングをおこない露出部の銅層を除去した。その結果、解像度は $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ で良好であった。

【0073】比較例1

実施例1において光重合性ウレタン化合物Aに代えて光重合性ウレタン化合物B（ジメチロールブタン酸1モル*



【0075】上記で得た光重合性組成物を、実施例1と同様にしてレジスト膜を得た。

【0076】得られたレジスト膜形成基板に、波長488nmのアルゴンイオンレーザー照射装置によって露光量が $3\text{mJ}/\text{cm}^2$ となるように、また、可視光レーザーを解像度 $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ （ライン（ μm ）/スペース（ μm ））になるように照射した。ついで上記露光後のレジスト膜形成基板を60℃で10分間加熱した後、30℃の1%炭酸ソーダ水溶液に1分間浸漬して現像を行いレジスト膜の未硬化部分を除去したが、十分な硬化膜を得ることができなかった。

【0077】比較例2

メチルメタクリレート40部、ブチルアクリレート40部、アクリル酸20部およびアゾビスイソブチロニトリル2部からなる混合液を、窒素ガス雰囲気下において110℃に保持したプロピレングリコールモノメチルエーテル90部中に3時間を要して滴下した。滴下終了後、1時間熟成させ、アゾビスジメチルバレロニトリル1部及びプロピレングリコールモノメチルエーテル10部からなる混合液を1時間要して滴下し、さらに5時間熟成させて高酸価アクリル樹脂（樹脂酸価 155mg KOH/g ）溶液を得た。次に、この溶液にグリシジルメタクリレート24部、ハイドロキノン0.12部およびテトラエチルアンモニウムブロマイド0.6部を加えて、空気を吹き込みながら110℃で5時間反応させて固形分約55.4%の光硬化性樹脂溶液を得た。得られた光硬化性樹脂は、樹脂酸価約 50mg KOH/g 、数平均分子量約20,000であった。

【0078】実施例1において光重合性ウレタン化合物Aに代えて上記光硬化性樹脂を同部（固形分換算）使用した以外は実施例1と同様にして配合して比較例2の組成物を得た。

【0079】得られたレジスト膜形成基板に、波長488nmのアルゴンイオンレーザー照射装置によって露光量が $3\text{mJ}/\text{cm}^2$ となるように、また、可視光レーザーを解像度 $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ （ライン（ μm ）/スペース（ μm ））になるように照射した。ついで上記露光後のレジスト膜形成基板を60℃で10分間加熱し

*とトリレンジイソシアネート2モルとの反応物にヒドロキシエチルアクリレート2モルを付加させたもの）を使用した以外は実施例1と同様にして配合して比較例1の組成物を得た。

【0074】

【化4】

た後、30℃の1%炭酸ソーダ水溶液に1分間浸漬して現像を行いレジスト膜の未硬化部分を除去した。

【0080】アルカリ現像をおこなった後、20℃、24%の塩化第二鉄水溶液に2分間浸漬してエッチングを行ったが、途中で膜が剥離したため $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ の解像はできなかった。

【0081】比較例3

20 実施例1において光重合性ウレタン化合物Aに代えて下記水溶性光硬化型樹脂を同部（固形分換算）使用した以外は実施例1と同様にして配合して比較例3の組成物を得た。

【0082】水溶性光硬化型樹脂：ポリエステルジオール334部（（株）クラレ製ポリメチルペンタンアジペート、数平均分子量2000）、グリセロールモノアクリレート24.3部、2,2-ジメチロールプロピオン酸44.7部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.52部、ジブチル錫ジラウレート0.26部を仕込み40℃とし、攪拌下、乾燥空気を吹き込みながら、次に、イソホロンジイソシアネート185部を添加し、80℃に加熱し、6時間反応させイソシアネート基含有量1.30重量%の中間体を得た。次に、2-ヒドロキシエチルアクリレート34.8部を添加し、80℃で15時間反応し、イソシアネート基含有量0.16重量%のラジカル重合性不飽和基および陰イオン性親水基含有ポリウレタン樹脂を得た。40℃に冷却後、トリエチルアミン33.7部を添加、攪拌し、均一になった後、50℃に加熱した脱イオン水1503部の入った5リットル4つ口フラスコに、上記樹脂溶液を加え水溶化を行った。次に、減圧下、脱溶媒（メチルエチルケトン）を行い、淡黄色透明の水溶性光硬化型樹脂を得た。この樹脂の不揮発分は30重量%であった。

【0083】上記で得た光重合性組成物を、実施例1と同様にしてレジスト膜を得た。

【0084】得られたレジスト膜形成基板に、波長488nmのアルゴンイオンレーザー照射装置によって露光量が $3\text{mJ}/\text{cm}^2$ となるように、また、可視光レーザーを解像度 $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ （ライン（ μm ）/スペース（ μm ））になるように照射した。ついで上記

露光後のレジスト膜形成基板を60℃で10分間加熱した後、30℃の1%炭酸ソーダ水溶液に1分間浸漬して現像を行いレジスト膜の未硬化部分を除去したが、十分な硬化膜を得ることができなかった。

【0085】比較例4

実施例1において光重合性ウレタン化合物Aに代えて下記光硬化型樹脂を同部（固形分換算）使用した以外は実施例1と同様にして配合して比較例4の組成物を得た。

【0086】光硬化型樹脂：ジメチロールプロピオン酸134部、ε-カプロラクトン366部、塩化第一スズ0.15部を仕込み、110℃に加熱し、約10時間反応し、60℃まで冷却させ、次いでイソホロンジイソシアネート333.4部及び希釈剤として、ポリエチレングリコールジアクリレート（日本化薬（株）製、KAYARAD PEG400DA）409.4部を仕込み、80℃で約10時間反応し、次いで2-ヒドロキシエチルアクリレート121.8部、p-メトキシフェノール0.6部を仕込み、80℃で約15時間反応され、ポリエチレングリコールジアクリレート30%含有ウレタンアクリレートを得た。

【0087】上記で得た光重合性組成物を、実施例1と同様にしてレジスト膜を得た。

*

*【0088】得られたレジスト膜形成基板に、波長488nmのアルゴンイオンレーザー照射装置によって露光量が $3\text{mJ}/\text{cm}^2$ となるように、また、可視光レーザーを解像度 $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ （ライン（ μm ）/スペース（ μm ））になるように照射した。ついで上記露光後のレジスト膜形成基板を60℃で10分間加熱した後、30℃の1%炭酸ソーダ水溶液に1分間浸漬して現像を行いレジスト膜の未硬化部分を除去したが、十分な硬化膜を得ることができなかった。

10 【0089】

【発明の効果】本発明は、上記した構成を有することから①分子量分布が狭いのでアルカリ現像液による溶解性が均一で且つエッチングレジスト液に対する耐エッチング抵抗性が優れる、②カルボキシル基が樹脂中に確実に導入されるのでアルカリ現像液による溶解性が均一で且つエッチングレジスト液に対する耐エッチング抵抗性が優れる、③ポリウレタン結合を持つので被膜物性がよく、耐エッチング抵抗性が優れる、④分子中にポリエステル成分（例えば、ε-カプロラクトン）が含まれていないので耐エッチングレジスト性に優れるといった顕著な効果を発揮する。

20

フロントページの続き

(72)発明者 磯崎 理
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA06 AB15 AC08 AD01 BC14
BC66 FA17
2H096 AA26 BA05 EA04 GA09
4J011 AC04 QA02 QA03 QA07 QA13
QA17 QA18 QA19 QA23 QA24
QA25 QB16 QB20 QB23 RA03
RA07 RA10 SA02 SA06 SA07
SA22 SA32 SA33 SA52 SA62
SA63 SA64 SA74 SA76 SA78
SA79 SA88 UA01 UA02 UA03
VA01 WA01 WA02 WA06
4J027 AC03 AC06 AE01 AG01 AG04
AG12 AG13 AG14 AG15 AG23
AG24 AG27 AG32 AG34 AJ02
BA01 BA03 BA06 BA10 BA18
BA19 BA20 BA21 BA26 BA27
CA03 CA04 CA06 CA08 CA10
CA25 CB10 CC04 CC05 CC06
CC07 CD08 CD09 CD10